

AC

RÉPUBLIQUE FRANÇAISE
MINISTÈRE
DE L'INDUSTRIE ET DU COMMERCE
SERVICE
de la PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE

BREVET D'INVENTION

Gr. 14. — Cl. 5.

N° 1.080.171

Vulcanisation des caoutchoucs de silicone par des électrons de grande énergie.
COMPAGNIE FRANÇAISE THOMSON-HOUSTON résidant en France (Seine).

Demandé le 2 juin 1953, à 14^h 9^m, à Paris.
Délivré le 26 mai 1954. — Publié le 7 décembre 1954.

(Demande de brevet déposée aux États-Unis d'Amérique le 3 juin 1952, aux noms de
MM. Frederick M. LEWIS et Elliott John LAWTON.)

L'invention concerne le durcissement (dit également vulcanisation) des organopolysiloxanes en substances gommeuses analogues au caoutchouc, grâce à l'action d'électrons à grande énergie. Les organopolysiloxanes ainsi durcis seront désignés pour simplifier sous le nom de caoutchoucs de silicones.

La vulcanisation des organopolysiloxanes s'effectue d'habitude en associant le chauffage et une catalyse par un agent durcissant, par exemple le peroxyde de benzoyle, le perbenzoate de butyle tertiaire, etc. Toutefois, ce procédé a l'inconvénient de laisser dans le caoutchouc de silicone des impuretés chimiques provenant des catalyseurs, d'où une détérioration de certaines qualités, notamment de ses propriétés de résistance au vieillissement thermique, ou de ses caractéristiques électriques.

L'invention permet donc d'éviter la présence de telles impuretés en obtenant des caoutchoucs de silicones résistant bien à la chaleur. Elle comporte un procédé continu sans chauffage, pour durcir ou vulcaniser les caoutchoucs de silicone. Ce procédé permet, en outre, l'emploi de charges qui gêneraient le durcissement par les catalyseurs connus. L'invention permet encore d'effectuer la vulcanisation sur une certaine épaisseur, ce qui n'était pas possible en employant les méthodes antérieurement connues. On verra plus loin que l'invention présente d'autres caractéristiques avantageuses.

Les différents résultats annoncés ci-dessus sont atteints, tout en supprimant les inconvénients cités, quand on vulcanise les organopolysiloxanes pour les amener à l'état solide et élastique, grâce à l'irradiation par des électrons de grande énergie. Entre des limites assez larges, le durcissement ne dépend pas du débit des électrons, mais plutôt de leur dose totale.

Les organopolysiloxanes destinés au durcissement peuvent se présenter en masses très visqueuses, ou en solides gommeux ou élastiques, d'après les modalités de leur précondensation, mais ils sont tous

transformables en caoutchoucs de silicones. Pour abréger, on les appellera ci-après organopolysiloxanes transformables. On ne décrira pas ici la préparation des polysiloxanes précondensés car elle est aujourd'hui bien connue. Il doit être bien entendu, comme le comprendront les spécialistes, qu'on peut utiliser des organopolysiloxanes transformables dans lesquels les substituants organiques liés au silicium peuvent être des radicaux méthyle, éthyle, propyle, phényle, tolyle, benzyle, phényl-éthyle, naphtyle, chlorophényle, etc. Les radicaux substituants peuvent être tous identiques ou appartenir à au moins deux catégories différentes, par exemple des radicaux méthyle et phényle. Dans tous les cas, ces radicaux sont directement liés aux atomes de silicium, par des liaisons C-Si.

La composition des organopolysiloxanes transformables n'a d'ailleurs rien de critique; on les obtient en général en condensant un organopolysiloxane liquide renfermant en moyenne par atome de silicium environ 1,95 à 2,25, et de préférence 1,98 à environ 2,05 groupes organiques liés au silicium.

Les agents de condensation usuels permettant la précondensation ont été décrits souvent et peuvent être, par exemple, le chlorure ferrique hexahydraté, le chlorure de phénylphosphoryle, des hydroxydes alcalins, etc. Généralement, ces organopolysiloxanes transformables sont à base de diorganosiloxane polymérisé associé avec 2 mol %, par exemple, de monoorganosiloxane copolymérisé, le monométhylsiloxane copolymérisé par exemple. On préfère cependant partir d'un organopolysiloxane liquide renfermant environ 1.999 à 2.01 groupes organiques (des groupes méthyles par exemple) par atome de silicium, et dans lequel il y a, plus de 90 % environ des atomes de silicium liés chacun à deux groupes alcoyles.

Les organopolysiloxanes dont on part, et destinés à former des organopolysiloxanes transformables par condensation, contiennent de préférence des substituants organiques univalents liés au silicium

par des liaisons C-Si de façon qu'il y ait en moyenne de 1,95 à 2,25 de ces radicaux organiques par atome de silicium, l'unité structurale pouvant se formuler R_2SiO . R désigne de préférence un radical méthyle et (ou) phényle. On préfère qu'il y ait au moins 80 % des groupes R qui soient des radicaux méthyle. En conséquence, le polysiloxane peut ne renfermer que des unités $(CH_3)_2SiO$, ou bien au contraire être formé d'un copolymère du diméthylsiloxane avec moins de 20 mol % de l'une quelconque des unités structurales $C_6H_5(CH_3)SiO$ et $(C_6H_5)_2SiO$.

Les organopolysiloxanes transformables sont alors malaxés avec des charges variées au moyen des malaxeurs usuels à cylindres utilisés pour les caoutchoucs, par exemple de la silice ou son aérogel, le dioxyde de titane, des oxydes ferrique ou chromique, du silicate de calcium, du sulfure de cadmium, de l'amiante, des fibres de verre, du carbonate de calcium, du noir de carbone, du lithopone, du talc, etc. Préalablement à l'irradiation par des électrons on donne aux pièces leur forme par les moyens connus, moulage, extrusion, coulage, etc., de façon qu'après irradiation les pièces aient acquis les caractéristiques physiques d'élasticité, de compressibilité, etc., analogues à celles des caoutchoucs naturels ou synthétiques, et dont la ténacité soit comparable à celle des caoutchoucs de silicone vulcanisés à chaud par les accélérateurs chimiques usuels.

Pour mieux comprendre la description suivante, on se reportera à la figure 1 qui schématise un appareil utilisable en pratique et représenté en coupe partielle, ainsi qu'à la figure 2 qui schématise une variante, également avec coupe partielle.

La figure 1 se réfère à un appareil à haute tension 1 apte à produire un faisceau d'électrons à grande énergie servant à irradier l'organopolysiloxane transformable. L'appareil à haute tension est par exemple celui décrit dans la revue « Electronics », tome 16, pages 128-133, 1944.

En général, cet appareil comprend un système résonnant à bobine d'induction dont le circuit magnétique est ouvert (non représentée), disposée dans le récipient 2 et excitée par une source de courant alternatif de façon à engendrer une haute tension entre ses bornes. A l'extrémité supérieure (non représentée) de l'enveloppe tubulaire 3, étanche et dans laquelle on a fait le vide, se trouve logée une source d'électrons maintenue au potentiel de l'extrémité supérieure de la bobine; il se produit un jet d'électrons accéléré jusqu'au bas du carter 3 une fois par cycle du courant, pendant que l'extrémité supérieure de la bobine est à un potentiel négatif par rapport à l'extrémité inférieure.

La figure 1 montre comment on utilise les électrons de grande énergie qui vont vers le bas du carter 3; ils suivent un tube métallique 4 dont la

portion supérieure 5 est soudée hermétiquement à un récipient 2 comme représenté, par exemple par une soudure à l'argent ou tout autre moyen. La portion inférieure 6 du tube 4 s'élargit en cône pour permettre la divergence du faisceau d'électrons. Les électrons à grande énergie sortent du tube 4 par la fenêtre 7 soudée hermétiquement au tube 4 par une soudure à l'argent. L'épaisseur de la fenêtre 7 est assez faible pour laisser sortir les électrons sans en réduire beaucoup l'énergie, mais cette épaisseur suffit pour résister à la pression atmosphérique. L'acier inoxydable d'environ 50 microns d'épaisseur s'est montré satisfaisant pour des électrons ayant des énergies supérieures à 230 000 électron-volts tandis que l'acier de cette épaisseur arrête les électrons d'énergie plus faible. On peut aussi employer avec avantages le beryllium ou autre substance peu absorbante. La forme concave de la fenêtre 7 telle qu'on l'a indiquée, renforce la résistance à la pression atmosphérique pour une épaisseur donnée de la fenêtre. On peut focaliser à volonté les électrons accélérés grâce au champ magnétique produit par une bobine 8 dans laquelle passe le courant continu d'une source 9 avec une résistance de réglage 9'.

Afin de vulcaniser les organopolysiloxanes transformables en utilisant l'appareil 1 à haute tension, on dispose sur le trajet des électrons sortant par la fenêtre 7 un support 10 sur lequel est placé l'organopolysiloxane transformable 11. Les électrons à grande énergie pénètrent dans l'organopolysiloxane (de préférence contenant une charge), l'épaisseur pénétrée dépendant de l'énergie des électrons et de la densité de la matière. Ainsi se trouve amorcée la vulcanisation du polysiloxane en substance solide élastique pratiquement infusible et insoluble.

La vulcanisation des organopolysiloxanes pour les amener à l'état solide et élastique dépend de la dose totale de rayonnement électronique et pas du débit de ce rayonnement, comme le prouvent les exemples donnés ci-après. Le débit est défini par le nombre d'unités Roentgen par unité de temps d'irradiation. La dose totale est définie par le nombre d'unités Roentgens qui ont été fournies pendant toute l'opération. On peut faire varier la dose totale d'après le degré de vulcanisation voulu, et agir sur l'épaisseur vulcanisée en modifiant convenablement l'énergie du rayonnement électronique. Le degré de vulcanisation croît avec la dose totale. Dans la pratique, on a constaté que des doses comprises entre environ 2 millions et 7 millions de Roentgens (R) conviennent à la plupart des emplois. On peut cependant choisir des rayonnements non compris dans ces limites, par exemple dans des applications particulières.

Les exemples qui vont être donnés permettent de mieux comprendre l'invention sans la limiter. On

s'est servi de l'appareil de la figure 1 avec des électrons de 800 kV, cette tension correspondant au maximum établi à chaque période et servant ainsi de mesure à l'énergie des électrons qui sortent par la fenêtre 7. Le dosage total est resté compris entre environ 10^6 et 10^7 Roentgens.

Le dosage du rayonnement est réglé par l'intensité du courant excitateur, par la position de l'éprouvette dans le faisceau, et par la durée d'irradiation. Le débit en Roentgens par seconde a été déterminé en mettant à la place de l'éprouvette une chambre d'ionisation à air. On a, par exemple, réalisé une dose totale de $2,5 \times 10^6$ Roentgens en 17,5 secondes, la distance étant de 10 cm entre la fenêtre et la surface de l'éprouvette, et le tube générateur étant parcouru par un faisceau de 120 microampères. Dans d'autres cas, si la substance était simultanément extrudée et irradiée, on effectuait le passage de cette substance, dans le faisceau, avec une vitesse constante qu'on réglait de façon que la substance séjourne dans le faisceau assez de temps pour accumuler la dose totale désirée pour la vulcanisation.

Exemple I. — A une température d'environ 150°C , on condense de l'ocataméthylcyclotétrasiloxane pratiquement pur avec 0,01 % de son poids de potasse, de façon à obtenir un polymère transformable, très visqueux et ne pouvant pratiquement

pas couler. L'organopolysiloxane obtenu est alors chargé avec différentes substances, par exemple de l'aérogel de silice, du noir de carbone, de la lignine, puis on le moule à froid en feuilles plates que l'on dispose à environ 10 cm de la fenêtre de l'appareil décrit (fig. 1). L'irradiation par des électrons de grande énergie s'effectuait sur des feuilles d'environ 3 mm d'épaisseur et l'on a trouvé des prises équivalentes en effectuant l'irradiation totale soit en 7 secondes, soit en 70 secondes. Dans chaque cas on irradiait d'abord une face de la feuille, on retournait celle-ci et l'on irradiait la seconde face, de façon à obtenir un produit dont la partie centrale était sensiblement uniforme. Le tableau I indique les propriétés des produits obtenus suivant l'invention. On n'y a pas mentionné les résultats obtenus avec la lignine comme charge, mais on a constaté que la vulcanisation d'un mélange de 100 parties de polysiloxane avec 75 parties de lignine s'effectue de façon satisfaisante par les électrons de grande énergie, car le produit obtenu a des résistances à la traction et des allongements satisfaisants; si on le soumet alors à l'action du peroxyde de benzoyle ou à celle du perbenzoate de butyle tertiaire avec chauffage suivant la méthode usuelle, on n'observe pas de vulcanisation supplémentaire du produit chargé.

TABLEAU I.

CHARGE	DOSE TOTALE EN MILLIONS de Roentgens.	RÉSISTANCE À LA TRACTION (kg/cm ²)	ALLONGEMENT %
1. Aérogel de silice (a).....	1	54,4	527
	2	63,8	420
	3	62,6	310
	4	66,6	207
	5	61,0	183
	6	59,4	197
	7	58,6	143
	8	54,0	117
2. Noir de carbone (b).....	1	18,1	1.125
	2	31,9	495
	4	30,4	270
	6	22,0	180
	10	23,7	110

(a) 100 parties diméthylpolysiloxane et 45 parties d'aérogel de silice.
 (b) 100 parties diméthylpolysiloxane et 50 parties de noir de carbone («Statex g3»).

On notera que la pénétration des électrons est proportionnelle au voltage, et inversement proportionnelle à la densité de la substance, de sorte que pour un appareil de 3 000 kV, la pénétration totale est équivalente à celle d'environ 13 mm d'eau, ou bien pour une densité de 1,5 (approximativement

celle du caoutchouc de silicone chargé d'aérogel de silice) la pénétration est d'environ 9 mm. En opérant, par exemple, à des tensions jusqu'à 3 000 kV avec un faisceau d'environ 10 milliam-pères, il est possible de vulcaniser une plus grande quantité de matière et à une allure plus rapide.

On a fabriqué par extrusion des fils de diméthylpolysiloxane chargés de noir de carbone et dépourvus de tout agent chimique accélérateur, en faisant passer le fil sous la fenêtre débitant les électrons, ce qui a donné des fils en caoutchouc de silicone vulcanisé ayant environ 0,76 mm de diamètre, la vulcanisation étant aussi rapide que l'extrusion. La vitesse étant à peu près 15 mm par seconde et la dose totale d'environ 3×10^6 Roentgens.

Exemple 2. — A 100 parties du diméthylpolysiloxane transformable de l'exemple 1, on a incorporé 50 parties en poids de noir de carbone, qualité statex 93, puis on a extrudé en tubes minces ayant environ 6,3 mm de diamètre extérieur et 0,3 mm d'épaisseur de paroi. La vitesse d'extrusion était d'environ 2,5 mm par seconde et l'irradiation effectuée simultanément correspondait à une dose moyenne d'environ 3×10^6 Roentgens. Ce traitement a donné des tubes complètement vulcanisés et pratiquement infusibles et insolubles. Cependant, la fabrication de tubes semblables en effectuant la prise par des ingrédients chimiques est tout à fait difficile car les minces parois de ces tubes s'affaissaient normalement avant d'avoir pu achever la prise. Le tube vulcanisé résistait parfaitement à la chaleur, et si on le maintenait de nombreuses heures à températures élevées, il restait extrêmement flexible.

On peut effectuer la vulcanisation continue des organopolysiloxanes extrudés, en utilisant l'appareil schématisé figure 2, les mêmes numéros servant à identifier ceux des éléments antérieurement décrits. On voit que l'organopolysiloxane 12 est extrudé par la filière 13 en prenant la forme de son orifice et se dépose de façon continue sur une courroie mobile 14 formée par exemple par une mince feuille métallique telle qu'une feuille d'acier inoxydable ayant environ 50 microns d'épaisseur, entraînée sur les poulies 15 et 16. L'une de ces poulies est commandée par un arbre moteur (non représenté), de façon que l'organopolysiloxane une fois déposé sur la courroie passe sous la fenêtre 7 comme la flèche 17; il reçoit alors les électrons de grande énergie et quitte la courroie en direction de la flèche 18.

On conçoit facilement pouvoir utiliser d'autres appareils accélérateurs d'électrons, sous la seule condition qu'ils fournissent les doses totales reconnues nécessaires à la vulcanisation. On peut, par exemple, utiliser un accélérateur du type décrit par J. C. Slater dans la Revue of Modern Physics, tome 20, pages 473-518 (1948). En général, l'énergie des électrons utilisables en pratique peut être comprise entre environ 0,2 et 20 millions d'électron-volts, ou davantage, suivant l'épaisseur qu'on désire vulcaniser. La perte d'énergie par absorption entre la fenêtre et l'éprouvette peut être supprimée en y disposant une chambre à vide dont les

fenêtres d'entrée et de sortie sont suffisamment minces.

Les organopolysiloxanes transformables mentionnés dans les exemples précédents ne sont pas les seuls justiciables du traitement : celui-ci s'applique aux autres organopolysiloxanes énumérés ci-dessus.

On peut utiliser d'autres charges, ou supprimer celles-ci, ou encore en faire varier la proportion entre des limites très éloignées; tenant compte, par exemple, de la charge particulière choisie, de la dimension de ses grains, de l'organopolysiloxane utilisé, de la destination du produit vulcanisé, etc. On peut, par exemple, utiliser des charges comprises pondéralement entre 0 et environ 150 % du poids de l'organopolysiloxane. En général, la charge employée pèse de 0,15 environ à trois fois le poids de l'organopolysiloxane transformable. Si l'on utilise un aérogel de silice comme charge, il y a avantage à en mettre nettement moins que des autres charges courantes. En général, la proportion de l'aérogel de silice doit être inférieure à 50-60 parties pour 100 parties du polysiloxane. Les modalités de l'irradiation, débit et durée totale, peuvent varier largement sans quitter le domaine de l'invention. Dans certaines applications on peut désirer effectuer la prise de la seule surface extérieure du film de silicone, la surface intérieure restant quelque peu collante. De tels produits s'emploient en rubans à enrouler sur des conducteurs par exemple, on en achève ensuite le durcissement (par l'irradiation électronique si on veut) de sorte que la partie d'abord non vulcanisée se trouve vulcanisée en place. La pression d'enroulement suffit alors et dispense d'employer à cet effet des moules onéreux.

Dans certains cas, on peut associer l'irradiation électronique et l'emploi de substances accélératrices, le peroxyde de benzoyle, par exemple. Ainsi quand on fabrique des tubes en caoutchouc de silicone, on peut chercher à donner au tube sa forme finale grâce à une prévulcanisation électronique. La prise reste incomplète, mais elle suffit à maintenir la forme et permet de compléter la vulcanisation par chauffage grâce à l'accélérateur ajouté.

Les produits obtenus suivant l'invention sont utilisables dans diverses applications, notamment pour fabriquer des tubes, des isolants électriques (entre autres des isolants pour conducteurs), des amortisseurs de chocs, etc. La fabrication des garnitures devant résister à des températures élevées constitue une utilisation avantageuse, notamment quand ces garnitures doivent résister à des hydrocarbures halogénés, notamment dans la fabrication des condensateurs, la résistance accrue à la chaleur rend ces produits intéressants dans des applications où des caoutchoucs naturels ou d'autres caoutchoucs synthétiques ne donneraient pas satisfaction. Les élastomères obtenus comme décrit ont, en outre, la propriété de rester flexibles à des températures

très basses, par exemple de l'ordre de 60 °C.

RÉSUMÉ

Procédé de vulcanisation des organopolysiloxanes aptes à prendre l'état solide et élastique, consistant à les soumettre au rayonnement d'électrons à grande énergie.

On peut opérer sur des polysiloxanes renfermant ou non des charges, par exemple de la silice, du noir de carbone, de la lignine, etc.

Suivant une modalité particulière, on irradie

seulement une partie de la surface de l'objet à vulcaniser, par exemple une face d'une feuille à vulcaniser, de façon à laisser le reste de la surface, le revers d'une feuille par exemple, plus ou moins collant. On peut alors utiliser la feuille pour l'incorporer à un assemblage, et en achever la vulcanisation par irradiation d'électrons ou par les moyens antérieurement connus.

COMPAGNIE FRANÇAISE THOMSON-HOUSTON
boulevard Haussmann, 173. Paris (VIII^e).

